

Query/Command : prt fu 1

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent - image

AN - 1989-100488 [14]

XA - C1989-044386

XP - N1989-076619

TI - Photopolymerisable material used for information recording - contg. monomer and photoinitiator system of di:amino-benzophenone betaine, benzophenone cpd. and onium cpd.

DC - A89 E14 G06 L03 P83 V04

AW - PCB PRINT CIRCUIT BOARD

PA - (FARF) VEB FILMFABRIK WOLFEN

IN - KRAUS N; KRONFELD KP; MULLER U; PAPENDICK B; RATZSCH M;
TIMPE HJ

NP - 1

NC - 1

PN - DD-261858 A 19881109 DW1989-14 6p *

AP: 1985DD-0277252 19850611

PR - 1985DD-0277252 19850611

IC - G03C-001/68

AB - DD-261858 A

Photopolymerisable material consists of a substrate, light-sensitive coat(s) contg. monomers and a photoinitiator system and other ancillary coats. The novelty is that the photoinitiator system is a water-sol. 3-component system ABC, consisting of (A) a 4,4'-diamino- benzophenone-carboxylic or -sulphonic acid or salt forming a betaine structure of formula (I), (II) a benzophenone-carboxylic or -sulphonic acid or salt of formula (II) and (C) an onium salt of formula On^+Y^- (III). In formulae, R_1 and $R_3=(NR_5)_2$; $R_2=H$, $COOX$ or SO_3X ; $R_4=COOX$ or SO_3X ; $R_5=H$ or 1-4C alkyl; $X=H$, Li, Na or K; R_6 and $R_8=H$ and/or alkyl in the o- or p-position; $R_7=H$, $COOX$ or SO_3X in the m- or p-position; $R_9=COOX$ or SO_3X in the m- or p-position; $On^+=$ an onium cation; Y^- =an anion. There is no reference to the prepn. of (I), (II) and (III).

USE/ADVANTAGE - The material is useful for information recording, esp. as reproduction material, for the prodn. of printed circuits or relief images for printing plates or the prodn. of selectively exposed coatings. The photoinitiator system has high sensitivity, suited spectrally to high pressure Hg lamps. It can also be used with other light sources, e.g. high pressure Xe lamps, C arc lamps, sunlight, etc. The material can be applied from and developed with water or aq. solns. (0/0)

MC - CPI: A02-A09 A12-L02C E10-A01 E10-A09B7 E10-A16 E10-B01A4 E10-C02C E10-C04B G05-A G06-D05 G06-D06 G06-F03B G06-F03D L03-H04E2

EPI: V04-R01A

UP - 1989-14



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

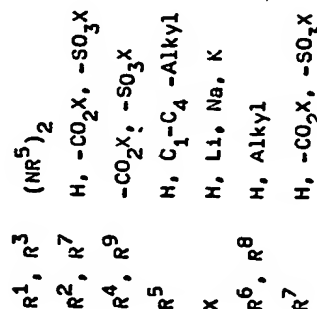
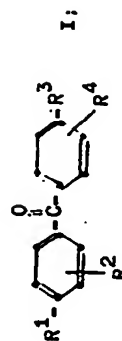
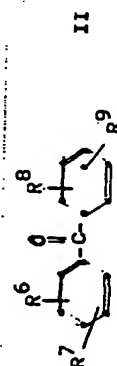
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 277 252 4 (22) 11.06.85 (44) 09.11.88

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, Wolfen 1, 4440, DD
(72) Kraus, Norbert, Dipl.-Chem.; Müller, Uwe, Dipl.-Chem.; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Kronfeld, Klaus P.; Timpe, Hans J., Dipl.-Chem.; Papendick, Birgit, Dipl.-Chem., DD

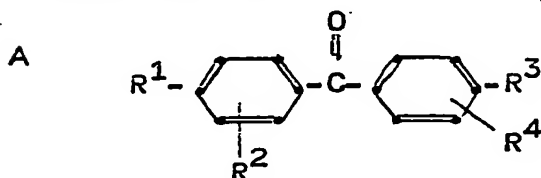
(54) Fotopolymerisierbares Material

(57) Die Erfindung betrifft ein fotopolymerisierbares Material, das zur bildmäßigen Informationsaufzeichnung, insbesondere als Reproduktionsmaterial, zur Herstellung von gedruckten Schaltungen und Reliefbildern für Druckplatten oder zur Herstellung von bildmäßigbelichteten Oberflächenüberzügen geeignet ist. Die Aufgabe, ein fotopolymerisierbares Material mit einem hochempfindlichen Fotoinitiatorsystem, das spektral auf Quecksilberhochdrucklampen abgestimmt ist und sich durch Wasserentwickelbarkeit auszeichnet, wird dadurch gelöst, daß ein fotopolymerisierbares Material, bestehend aus einer Unterlage, mindestens einer lichtempfindlichen Schicht die Monomere, Bindemittel und ein Fotoinitiatorsystem enthält, und gegebenenfalls weiteren Hilfsschichten als Fotoinitiatorsystem ein wasserlösliches Dreikomponentensystem A, B, C enthält, wobei die Verbindung 1 eine betainstrukturbildenden Komponente der Formel I, B eine Verbindung der Formel II und C eine Oniumverbindung der Formel III $\text{On}^{\oplus} \text{Y}^{\ominus}$ darstellt. Formel I und II



Erfindungsanspruch:

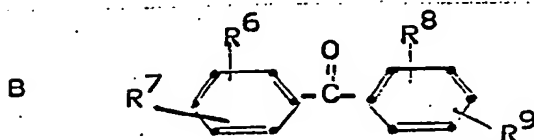
1. Fotopolymerisierbares Material, bestehend aus einer Unterlage, mindestens einer lichtempfindlichen Schicht, die Monomere und ein Fotoinitiatorsystem enthält, und weiteren Hilfsschichten, gekennzeichnet dadurch, daß es als Fotoinitiatorsystem ein wasserlösliches Dreikomponentensystem A B C, bestehend aus einer betainstrukturbildenden Komponente A der allgemeinen Formel I



worin

R^1, R^3 $(NR^5)_2$
 R^2 H, $-CO_2X$, $-SO_3X$
 R^4 $-CO_2X$, $-SO_3X$
 R^5 H, C_1-C_4 -Alkyl
 X H, Li, Na, K

einer Komponente B der allgemeinen Formel II



worin

R^6, R^8 gleich oder verschieden H, Alkyl, in o- bzw. p-Position,
 R^7 H, $-CO_2X$, $-SO_3X$, in m- bzw. p-Position,
 R^9 $-CO_2X$, $-SO_3X$, in m- bzw. p-Position,
 X H, Li, Na, K,

und einer Komponente C der allgemeinen Formel III



worin

On^+ Oniumkation
 Y^- Anion

bedeuten, enthält.

2. Fotopolymerisierbares Material nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das wasserlösliche Dreikomponentensystem A B C als Oniumverbindung der Formel III $on^+ Y^-$ mono-, di- oder trisubstituierte Arendiazoniumsalze, Bisdiazoniumverbindungen, Oniumsalze der V. Hauptgruppe, Oniumsalze der VI. Hauptgruppe oder Oniumsalze der VII. Hauptgruppe enthält.
3. Fotopolymerisierbares Material nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es das wasserlösliche Dreikomponentensystem A B C in einem Verhältnis $A:B:C = a:b:c$, wobei die Zahlen für a, b, c zwischen 0,1 und 10 liegen, enthält.
4. Fotopolymerisierbares Material nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es ein wasserlösliches Dreikomponentensystem A B C, bestehend aus disulfoniertem 4,4'-Bis-p-diethylaminobenzophenon oder 4,4'-Bis-p-dimethylaminobenzophenon als Komponente A, dem Na-Salz von p-Benzoylbenzoesäure oder m,m'-Benzophenonsulfonsäure oder dessen Na-Salz, als Komponente B und p-Chlorbenzendiazoniumfluoroborat oder Diphenyliodoniumhydrogensulfat als Komponente C enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein fotopolymerisierbares Material, das zur Informationsaufzeichnung, insbesondere als Reproduktionsmaterial, zur Herstellung von gedruckten Schaltungen und Reliefbildern für Druckplatten oder zur Herstellung von bildmäßig belichteten Oberflächenüberzügen geeignet ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß eine Vielzahl ethylenisch ungesättigter Verbindungen dadurch polymerisiert werden kann, daß ein Fotoinitiator unter Einfluß von Licht Radikale bildet und diese Radikale eine Polymerisation starten. Es sind eine Reihe von Verbindungen bekannt, die unter Lichteinfluß nach den verschiedensten Mechanismen Radikale bilden, die dann eine Polymerisation initiieren. Zu den typischen Vertretern der in der Fotopolymerisation verwendeten Initiatoren gehören Benzoin und Benzoinether (DE-OS 1 769 168, 2 232 365, GB-PS 1 429 053), halogenierte Carbonylverbindungen (US-PS 4 001 098), Peroxide (S. G. Cohem, B. E. Ostberg, D. B. Sparrow, E. R. Blout; J. Polym. Sci, 3 [1948] 264; E. R. Bell, F. F. Rust, W. E. Vaughan; J. Am. Chem. Soc. 72 [1950] 337), Benzilketale (R. Kirchmayr, G. Berner, G. Rist; Farbe-Lacke 86 [1980] 6), Benzophenonderivate (DE-OS 1 949 010), Anthrachinone (US-PS 2 951 758, 3 046 127), Gemische aus Benzophenon und Michler's Keton (DE-OS 2 216 154), Farbstoffredoxsysteme (US-PS 3 092 096) und Arendiazoniumsalze in Kombination mit Donatoren (US-PS 3 615 452; T. Yamase, T. Ikawa, H. Kado, E. Inoue; Phot. Sci. Eng., 17 [1973] 23, 268). Im DD-WP 158 281 versucht man, mit Hilfe eines Cointiators und Auslösung einer zur radikalischen Polymerisation zusätzlich ablaufenden kationischen Polymerisation bzw. Vernetzung die Effektivität des aktinisch wirksamen Lichtes zu erhöhen, um eine verbesserte Lichtempfindlichkeit des fotopolymeren Materials zu erhalten.

Mit Hilfe dieser Fotoinitiatoren lassen sich fotopolymerisierbare Schichten aufbauen, die neben dem Fotoinitiator, polymerisierbare bzw. vernetzungsfähige Verbindungen, ein Bindemittel und gegebenenfalls ein oder mehrere Zusätze wie Inhibitoren, Plastifikatoren, Pigmente oder Farbstoffe enthalten.

Am besten werden die fotopolymerisierbaren Schichten dann durch Auftragen einer Lösung aller Einzelkomponenten auf die Unterlagen aufgebracht.

Als Trägermaterialien werden je nach Anwendungszweck die verschiedensten natürlichen oder synthetischen Materialien verwendet, die als flexible oder starre Folien oder Platten hergestellt werden können. Gebräuchlich sind Folien oder Platten aus Kupfer, orientierte Polyesterfolie, kaschierte Papiere, Glas, mit Aluminiumoxid abgestrahltes Aluminium und Silicium. Aber auch Holz ist als Trägermaterial geeignet, wie viele Anwendungsbeispiele bei der bildmäßigen Belichtung von Oberflächenüberzügen zeigen.

Zur Bilderzeugung werden die fotopolymerisierbaren Schichten bei der Belichtung vernetzt, d. h. bildmäßig gehärtet. Die bildmäßige Belichtung fotopolymerer Systeme führt im allgemeinen nicht zu visuellen Bildern, sondern zu einer bildmäßigen Änderung der physikalischen Eigenschaften der belichteten Bereiche infolge Polymerisation oder Vernetzung.

Diese Eigenschaftsänderungen können dann in einem nachgeschalteten Entwicklungsschritt zur Visualisierung der Informationsprägung genutzt werden. In einem der gebräuchlichsten Entwicklungsverfahren werden durch Herauswaschen mit einem auf das System abgestimmten Lösungsmittel oder -gemisch die unbelichteten Schichtteile entfernt. Nach der Entwicklung erhält man Reliefbilder auf dem Trägermaterial, die als Druckform genutzt werden können bzw. die nach Anfärbung ein Durchsicht- oder Aufsichtmaterial ergeben.

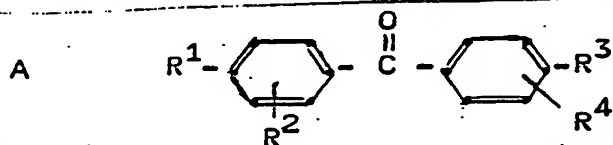
Prinzipiell können zum Aufbringen der fotopolymerisierbaren Schichten auf das Trägermaterial Lösungen mit den unterschiedlichsten Lösungsmitteln verwendet werden. Bei der Herstellung eines konfektionierten fotopolymerisierbaren Materials ergeben sich technologische und ökonomische Forderungen sowie Bedingungen, die sich von Seiten des Umweltschutzes und vom Gesundheits-, Arbeits- und Brandschutz ableiten. Besondere Anforderungen werden dabei an die Art des verwendeten Lösungsmittels gestellt, das unbrennbar sein soll und MAK-Werte $> 100 \text{ mg/m}^3$ besitzt. Diese Anforderungen erfüllt am besten das Lösungsmittel Wasser.

Ziel der Erfindung

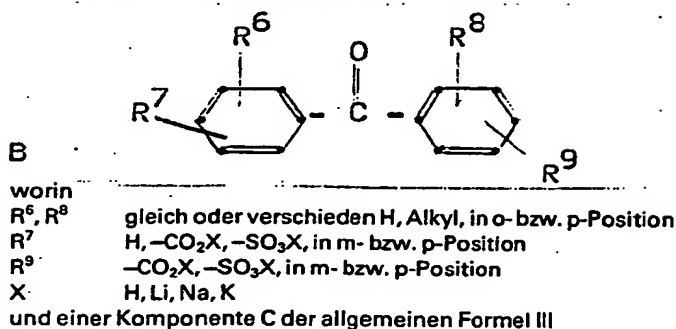
Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines fotopolymerisierbaren Materials mit einem hochempfindlichen Fotoinitiatorsystem, das spektral auf Quecksilberhochdrucklampen abgestimmt ist. Das Material soll aus Wasser oder wäßrigen Lösungen antragbar und entwickelbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch den Einsatz eines neuen wasserlöslichen Fotoinitiatorsystems ein mit Wasser oder wäßrigen Lösungen entwickelbares fotopolymerisierbares Material zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein fotopolymerisierbares Material, bestehend aus einer Unterlage, mindestens einer lichtempfindlichen Schicht, die Monomere, Bindemittel und ein Fotoinitiatorsystem und gegebenenfalls weitere Hilfsschichten enthält, als Fotoinitiatorsystem ein wasserlösliches Dispersions- oder Kompositionssystem A B C, bestehend aus einer betainstrukturbildenden Komponente A der allgemeinen Formel I



worin
 R^1, R^3 $(NR^5)_2$
 R^2 $H, -CO_2X, -SO_3X$
 R^4 $-CO_2X, -SO_3X$
 R^5 $H, C_1-C_4\text{-Alkyl}$
 X H, Li, Na, K
 einer Komponente B der allgemeinen Formel II



C $On^+ Y^\ominus$

worin
 On^+ Oniumkation
 Y^\ominus Anion
 bedeuten, enthält.

Als Oniumverbindung $On^+ Y^\ominus$ eignen sich

- mono-, di- und trisubstituierte Arendiazoniumsalze mit Alkoxy-, Halogen-, Sulfonylamido-, Aryl-, Aryloxy-, Acyloxy und Acylamidoresten
- Bisdiazoniumverbindungen der allgemeinen Struktur $^+N_2-R^{10}-Z-R^{11}-N_2^+$, in der R^{10} und R^{11} substituierte Benzenreste und Z eine Einfachbindung oder solche Gruppen wie z. B. $-O-$, $-CH_2-$, $-OCH_2-$ bedeuten;
- Oniumsalze der V. Hauptgruppe, wie z. B. Phosphoniumsalze mit organischen Resten, wie substituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Benzyl, Alkyl, mit organischen Resten wie z. B. Halogen und CN;
- Oniumsalze der VI. Hauptgruppe, wie z. B. Sulfoniumsalze und Seleniumsalze mit organischen Resten, wie substituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Benzyl, Alkyl, Acyl;
- Oniumsalze der VII. Hauptgruppe, vorzugsweise organische Iodoniumverbindungen mit organischen Resten, wie Phenyl, substituiertes Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Benzyl und Phenacyl;

wobei als Y^\ominus solche Anionen eingesetzt werden, die einerseits die Oniumverbindungen stabilisieren andererseits auch in genügend hohe Löslichkeit der Oniumverbindungen in Wasser ermöglichen, wie z. B. Cl^\ominus , Br^\ominus , HSO_4^\ominus oder auch die Komplexanionen BF_4^\ominus , PtF_6^\ominus , AsF_6^\ominus , SbF_6^\ominus , $SbCl_6^\ominus$, $SnCl_5^\ominus$, $CaCl_4^{2\ominus}$, $BiCl_5^{2\ominus}$, AlF_6^\ominus , InF_4^\ominus , TiF_6^\ominus , oder ZrF_6^\ominus .

Zweckmäßiger Weise verwendet man das wasserlösliche A, B, C-Initiatorsystem in einem Verhältnis $A:B:C = a:b:c$, wobei die Zahlen a, b, c zwischen 0,1 und 10 liegen.

Besonders geeignet ist ein wasserlösliches Dreikomponenten-Initiatorsystem, das als Komponente A disulfoniertes 4,4'-Bis-p-diethylaminobenzophenon oder 4,4'-Bis-p-dimethylaminobenzophenon als Komponente B das Na-Salz von p-Benzoylbenzoesäure oder m,m'-Benzophenonsulfonsäure oder dessen Na-Salz und als Komponente C p-Chlorbenzondiazoniumfluoroborat oder Diphenyliodoniumhydrogensulfat enthält.

Die fotopolymerisierbaren Schichten enthalten des weiteren wasserlösliche oder wasserdispergierbare organische Verbindungen, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Gruppierung aufweisen. Da die Komponente C Spezies bildet, die neben einer radikalischen Polymerisation auch eine kationische Polymerisation starten können, sind deshalb auch Monomere geeignet, die kationisch initiiert polymerisieren und damit einen zusätzlichen Vernetzungseffekt zeigen.

Weiterhin enthalten die fotopolymerisierbaren Schichten ein wasserlösliches natürliches oder synthetisches polymeres Bindemittel. Der Bindemittelzusatz ist vor allem dann zweckmäßig, wenn die verwendeten, zu polymerisierenden Verbindungen flüssige Substanzen darstellen. Als Bindemittel sind solche Polymere oder Polymergemische geeignet, die nach der Belichtung eine genügend große Löslichkeit im wässrigen Entwickler zeigen, wie z. B. Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Copolymere von Maleinsäureanhydrid mit Styren, Propylen, Methylmethacrylat in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze.

Die fotopolymerisierbaren Schichten sind weiterhin dadurch charakterisiert, daß je nach Verwendungszweck Stabilisatoren, Inhibitoren, Plastifikatoren, Pigmente oder Farbstoffe enthalten sind. Am besten werden die fotopolymerisierbaren Schichten durch Auftragen einer Lösung aller Einzelkomponenten auf die Unterlage aufgebracht. Als Unterlage eignen sich die verschiedensten natürlichen oder synthetischen Materialien wie z. B. flexible oder starre Folien, Platten aus Kupfer, orientierte Polyesterfolie, kaschierte Papiere, Glas, mit Aluminiumoxid abgestrahltes Aluminium, Silicium und Holz. Die Schichtdicke richtet sich nach dem Verwendungszweck und liegt im allgemeinen zwischen 0,5 und 100 µm. Zum Schutz gegen mechanische Beschädigungen und die inhibierende Wirkung des Sauerstoffs können eine oder mehrere Schutzschichten auf die lichtempfindliche Schicht aufgebracht werden.

Die Belichtung der erfindungsgemäß hergestellten Schichten erfolgt mit der in der Reproduktionstechnik gebräuchlichen Quecksilberhochdrucklampe. Aber auch andere Lichtquellen wie Xenonhochdrucklampen, Kohlebogenlampen, Halogenstrahler und Sonnenlicht sind für die Belichtung des erfindungsgemäßen Materials geeignet.

Nach der bildmäßigen Belichtung erfolgt eine Entwicklung mit Wasser oder mit einer 1–2%igen wäßrigen Lösung von Na_2CO_3 oder NaHCO_3 bzw. K_2CO_3 oder KHCO_3 . Als weitere Entwickler können wäßrige Lösungen von Silikaten (Wasserglas), Phosphaten oder Borax dienen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Die Belichtung der fotopolymerisierbaren Schichten wird mit einer Quecksilberhochdrucklampe 500 Watt im Abstand von 1 m vorgenommen. Die notwendige Belichtungszeit zur Erzeugung eines Reliefbildes wird durch stufenweise Belichtung in einer Belichtungskassette bestimmt. Es wird anschließend mit 30–40°C warmen Wasser unter leichtem Bewegen der Schicht bzw. unter Absprühen der Schicht entwickelt. Als Unterlage für die fotopolymerisierbaren Schichten wurden anodisch aufgerauhte Aluminiumplatten oder hydrophilierte Polyesterfolie verwendet. Die Schichtdicken der fotopolymerisierbaren Schichten liegen zwischen 6–8 µm.

Beispiel 2

Die Beschichtungslösung enthält folgende Bestandteile:

- 1 Teil einer Verbindung der Formel I mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{p-Dimethylamino}$; $\text{R}^2, \text{R}^4 = \text{m-SO}_3\text{H}$
- 5 Teile einer Verbindung der Formel II mit $\text{R}^6, \text{R}^8 = \text{H}$; $\text{R}^7, \text{R}^9 = \text{m-SO}_3\text{Na}$
- 5 Teile Diphenyliodoniumhydrogensulfat
- 2 Teile Acrylamid
- 10 Teile N, N'-Methylenbisacrylamid
- 20 Teile N, N-Dimethylpropylacrylamid
- 24 Teile Gelatine
- 26 Teile Polyvinylalkohol
- 900 Teile Wasser

Bei Verarbeitung nach Beispiel 1 wird nach 2 s Bestrahlungszeit ein polymeres Reliefbild erhalten.

Beispiel 3

Die Beschichtungslösung enthält folgende Bestandteile:

- 1 Teil einer Verbindung der Formel I mit $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{p-Diethylamino}$; $\text{R}^2, \text{R}^4 = \text{m-SO}_3\text{H}$
- 6 Teile einer Verbindung der Formel II mit $\text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8 = \text{H}$; $\text{R}^9 = \text{m-SO}_3\text{Na}$
- 6 Teile Diphenyliodoniumhydrogensulfat
- 10 Teile Acrylamid
- 20 Teile N, N'-Methylenbisacrylamid
- 20 Teile N, N-Diethylaminothylacrylamid
- 5 Teile Methylglycidether
- 30 Teile Gelatine
- 20 Teile Polyvinylalkohol
- 870 Teile Wasser

Bei Verarbeitung nach Beispiel 1 wird nach 3 s Bestrahlungszeit ein polymeres Reliefbild erhalten.

Beispiel 4

Die Beschichtungslösung setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

- 1 Teil einer Verbindung der Formel I mit $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{p-Dimethylamino}$; $\text{R}^2, \text{R}^4 = \text{m-SO}_3\text{H}$
- 5 Teile einer Verbindung der Formel II mit $\text{R}^6, \text{R}^7, \text{R}^8 = \text{H}$; $\text{R}^9 = \text{m-SO}_3\text{Na}$
- 5 Teile p-Chlorbenzendiazoniumtetrafluorborat
- 10 Teile Acrylamid
- 10 Teile N, N'-Methylenbisacrylamid
- 30 Teile N, N-Dimethylaminopropylacrylamid
- 30 Teile Gelatine
- 20 Teile Polyvinylalkohol
- 900 Teile Wasser

Bei Verarbeitung nach Beispiel 1 wird nach 2 s Bestrahlungszeit ein polymeres Reliefbild erhalten.

Beispiel 5

Die Beschichtungslösung setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

- 1 Teil einer Verbindung der Formel I mit $\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{p-Dimethylamino}$; $\text{R}^2, \text{R}^4 = \text{m-SO}_3\text{H}$
- 10 Teile einer Verbindung der Formel II mit $\text{R}^6, \text{R}^8 = \text{H}$; $\text{R}^7, \text{R}^9 = \text{m-SO}_3\text{Na}$
- 10 Teile Diphenyliodoniumhydrogensulfat
- 10 Teile Acrylamid
- 10 Teile N, N'-Methylenbisacrylamid
- 20 Teile N, N-Dimethylaminopropylacrylamid
- 25 Teile Gelatine
- 5 Teile Polyvinylpyrrolidon
- 20 Teile Polyvinylalkohol
- 890 Teile Wasser

Bei Verarbeitung nach Beispiel 1 wird nach 2 s Bestrahlungszeit ein polymeres Reliefbild erhalten.

Beispi 16

Die Beschichtungslösung enthält die gleichen Bestandteile wie im Beispiel 2.

Bei Verarbeitung nach Beispiel 1 wird nach der Warmwasserentwicklung ein Färbbad z.B. mit Methylenblau, Solaminlichtechtblau, Walkbrilliantrot oder Wofalanschwarz zwischengeschaltet. Nach einer Zwischenwässerung erhält man dann farbige polymere Reliefbilder.
